

Ein Zähigkeitsunterschied von Ortho- und Para-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Otto Stehl

aus Marburg a. d. Lahn



Marburg 1952

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Als Dissertation angenommen am 29. 10. 1952

Berichterstatter: Dozent Dr. E. W. Becker

Mitberichterstatter: Professor Dr. W. Walcher

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 11. 1952

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Physik“, 133. Band, 5. Heft, Seite 615—628, 1952

(Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg)

Mit einer Differentialanordnung konnte ein Einfluß des Para- H_2 -Gehaltes auf die Zähigkeit von Wasserstoff nachgewiesen und im Temperaturbereich von 15 bis 90° K mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmt werden (Tabelle 1). In allen untersuchten Fällen besitzt das p- H_2 -reichere Gemisch die größere Viskosität. Der aus den experimentellen Daten abgeleitete Unterschied für den Wirkungsquerschnitt von p-p, o-p und o-o Stößen muß wegen des Vorzeichens und der Größenordnung vermutlich auf einen *dynamischen* Unterschied der Wasserstoffmodifikationen zurückgeführt werden, wie er sich aus der Tatsache herleiten läßt, daß eine Ortho-Molekel im Grundzustand rotiert, während eine Para-Molekel keine Drehbewegung ausführt. Ein wesentlicher *kinematischer* Effekt, wie er als Folge der quantenmechanischen Unterscheidbarkeit von Ortho- und Para-Molekeln nach der Theorie von HALPERN und GWATHMEY auftreten sollte, ist merkwürdigerweise nicht zu beobachten.

Tabelle 1. Der relative Unterschied $[\Delta\eta/\eta] \cdot 10^3 = [\{\eta(x\%) - \eta(25\%)\}/\eta(25\%)] \cdot 10^3$ der Zähigkeit von Wasserstoff mit x% und 25% p- H_2 (relativer Meßfehler $< \pm 5\%$).

Absolute Temperatur in Grad	p- H_2 -Anteil x des Wasserstoffs			
	99,8%	62,2%	50,2%	42,7%
90,1	1,16	0,75	0,55	0,39
77,3	1,39	0,89	0,65	0,49
63,2	1,75	1,10	0,79	0,58
20,3	5,61	3,23	2,31	1,62
15,0	7,12	3,76	2,58	1,82

Einleitung.

Nach der wellenmechanischen Theorie von MASSEY und MOHR¹ hängt der Wirkungsquerschnitt für den Zusammenstoß zweier atomarer Gebilde davon ab, ob die Teilchen unterscheidbar sind oder nicht. Im Fall des Wasserstoffs haben HALPERN und GWATHMEY² zwei Molekeln als unterscheidbar angesehen, wenn sie bei gleicher Elektronen- und Schwingungseigenfunktion verschiedene Rotations- oder Kernspineigenfunktionen besitzen. Unter dieser Voraussetzung haben sie die in Tabelle 2

¹ MASSEY, H. S. W., u. C. B. O. MOHR: Proc. Roy. Soc. Lond. A **141**, 434 (1933).

² HALPERN, O., u. E. GWATHMEY: Phys. Rev. **52**, 944 (1937).

Tabelle 2. Der relative prozentuale Unterschied der Zähigkeit von Wasserstoff mit variablem $p\text{-H}_2$ -Gehalt und einem fiktiven nur aus identischen Teilchen bestehenden Wasserstoff nach der Theorie von HALPERN und GWATHMEY¹.

Absolute Temperatur in Grad	p-H ₂ -Anteil des Wasserstoffs			
	100%	95%	43%	25%
273	3,3	3,5	4,7	4,9
170	2,3	2,7	5,6	6,0
90	0,2	0,7	5,8	6,5
70	0,1	0,8	5,9	6,7

wiedergegebenen relativen Unterschiede in der Zähigkeit von Wasserstoff mit variablem $p\text{-H}_2$ -Gehalt und einem fiktiven nur aus identischen Teilchen bestehenden Wasserstoff berechnet. Demnach sollte z.B. Normalwasserstoff² bei 70° K eine um $6,7 - 5,9 = 0,8\%$ größere Viskosität als 43%iger Para-Wasserstoff und eine um 6,6% größere Viskosität als 100%iger Para-Wasserstoff besitzen.

Da HALPERN und GWATHMEY experimentelle Daten über die Zähigkeit offenbar nicht bekannt waren, haben sie zur Bestätigung ihrer Theorie Wärmeleitfähigkeitsmessungen³ herangezogen, die in einem Temperaturgebiet durchgeführt wurden, wo der Unterschied der Rotationswärmen der beiden H_2 -Modifikationen nicht zu vernachlässigen ist. Sie versuchen den auf der Rotationswärme beruhenden Effekt theoretisch zu eliminieren und gewinnen so ein Resultat, das ihre Theorie zu bestätigen scheint. Die erzielte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment muß jedoch auf einem Zufall beruhen, da sie im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis anderer Autoren steht:

Schon vor dem Erscheinen der HALPERN-GWATHMEYSchen Arbeit hatten HARTECK und SCHMIDT⁴ nach einem Unterschied der Zähigkeit von 25%igem und 100%igem Para-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen gesucht. Sie konnten *keinen* Effekt finden und gaben eine Ausschließungsgrenze von $\pm 0,1\%$ an. Ein ähnliches Ergebnis lieferten spätere Messungen der Wärmeleitfähigkeit, die von WALDMANN und BECKER⁵ bei 20° K durchgeführt wurden, wo Para- und Ortho-Wasserstoff praktisch keine Rotationswärme mehr besitzen. Diese Autoren fanden außerdem, daß bei der Diffusion von $p\text{-H}_2$ in Normalwasserstoff keine meßbare

¹ HALPERN, O., u. E. GWATHMEY: Phys. Rev. **52**, 944 (1937).

² Unter Normalwasserstoff verstehen wir im folgenden das aus 75% o- H_2 und 25% $p\text{-H}_2$ bestehende Gleichgewichtsgemisch bei hohen Temperaturen, unter Para-Wasserstoff jedes Gemisch mit höherem $p\text{-H}_2$ -Gehalt.

³ BONHOEFFER, K. F., u. P. HARTECK: Naturwiss. **17**, 182 (1929). — FARKAS, A.: Z. phys. Chem. B **10**, 419 (1930).

⁴ HARTECK, P., u. H. W. SCHMIDT: Z. phys. Chem. B **21**, 447 (1933).

⁵ WALDMANN, L., u. E. W. BECKER: Z. Naturforsch. **3a**, 180 (1948).

Diffusionswärme auftritt, was nach der Vorstellung von HALPERN und GWATHMEY ebenfalls zu erwarten gewesen wäre¹.

Es ergab sich nun die Frage, ob die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment nur hinsichtlich der Größenordnung besteht, die theoretischen Überlegungen aber insofern grundsätzlich richtig sind, als ein, wenn auch wesentlich kleinerer Effekt der vorhergesagten Art existiert. Eine Beantwortung dieser Frage war nur möglich durch Steigerung der Meßgenauigkeit beim Vergleich der gaskinetischen Transportphänomene der beiden Wasserstoffmodifikationen. Da eine Untersuchung der Zähigkeit am aussichtsreichsten erschien, haben wir die Zähigkeit von Normalwasserstoff und Para-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen in einer Differentialanordnung verglichen, wie sie von ENGELHARDT und SACK² bei der Untersuchung des SENFTLEBEN-Effektes verwendet wurde. Um einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen, mußte die Meßgenauigkeit gegenüber den oben erwähnten Versuchen um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden, was einem Maximalfehler von weniger als 0,01% entspricht.

Mit der im folgenden beschriebenen Apparatur konnte diese Forderung leicht erfüllt werden. Auf Grund der wesentlich erhöhten Meßgenauigkeit gelang es nicht nur einen Zähigkeitsunterschied der beiden Wasserstoffmodifikationen überhaupt *nachzuweisen*. Es war vielmehr möglich, die *absolute Größe des Effektes* im gesamten in Frage kommenden Temperatur- und Konzentrationsbereich mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten zu bestimmen.

Überraschenderweise zeigt der gefundene Zähigkeitsunterschied *umgekehrtes Vorzeichen* wie der von HALPERN und GWATHMEY berechnete Symmetrieeffekt. Seinem Betrage nach ist er um etwa eine Größenordnung zu klein³.

Die Apparatur.

Fig. 1 zeigt das Prinzip der verwendeten Apparatur. Die Kapillaren K_{1-4} bilden eine Widerstandsmeßbrücke, die mit einem Wasserstoff-

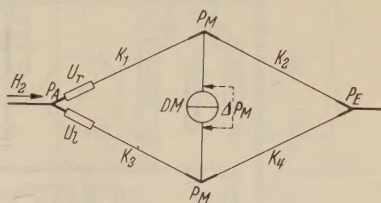


Fig. 1. Schema der Brückenordnung zur Bestimmung des Differenzeffektes.

¹ WALDMANN, L.: Z. Naturforsch. **1**, 483 (1946). — Auf Grund der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse muß angenommen werden, daß HARTECK und SCHMIDT die Genauigkeit ihrer Zähigkeitsmessungen überschätzt haben. Das gleiche gilt wahrscheinlich für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen von WALDMANN und BECKER.

² ENGELHARDT, H., u. H. SACK: Phys. Z. **33**, 724 (1932).

³ BECKER, E. W., u. O. STEHL: Naturwiss. **38**, 301 (1951). Vorläufige Mitteilung.

strom betrieben wird. Als Brückeninstrument dient ein Differentialmanometer DM . Die Brücke ist abgeglichen, wenn sich die Strömungswiderstände der Kapillaren K_{1-4} verhalten wie:

$$W_1:W_2 = W_3:W_4.$$

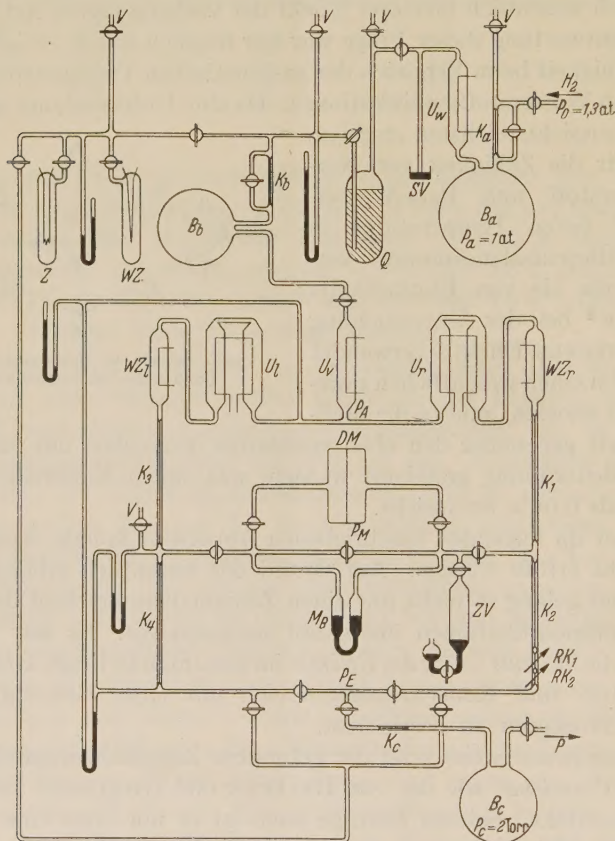


Fig. 2. Die vollständige Apparatur. V = Vakuumschluß.

Die Größen W hängen außer von den Kapillardimensionen von der inneren Reibung des Gases ab. Sie sind im Anschluß an das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz für Gase definiert durch:

$$W = \frac{8 \eta l}{\pi r^4} \quad (1)$$

(η = Zähigkeit des Gases; l, r = Länge und Halbmesser der Kapillare).

Die Kapillaren K_2 und K_4 haben Zimmertemperatur, während K_1 und K_3 die Temperatur des jeweiligen Kältebades besitzen. Die Brücke

wird von „Para-Wasserstoff“ durchströmt und mit dem variablen Kapillarwiderstand W_2 abgeglichen. Schaltet man den Umwandler U , ein (s. unten), welcher Wasserstoff jeglicher Zusammensetzung in Normalwasserstoff verwandelt, strömt also Normalwasserstoff durch einen Zweig der Brücke, so wird W_1 auf Grund der Zähigkeitsdifferenz der beiden H_2 -Gemische, die man bei der tiefen Temperatur erwartet, verändert, während W_2 nur durch den sicher viel kleineren Unterschied bei Zimmertemperatur beeinflusst wird. Die Differenz der beiden Effekte kann aus dem resultierenden Ausschlag des Differentialmanometers DM berechnet werden. Beim Einschalten des in der Brücke symmetrisch zu U , liegenden Umwandlers U_i hat man den umgekehrten Ausschlag von DM zu erwarten.

In Fig. 2 ist die vollständige Apparatur dargestellt. Von der H_2 -Bombe kommend strömt Normalwasserstoff durch die Kapillare K_a und das Puffervolumen B_a zu einem in ein Kältebad eintauchenden, mit 80 cm^3 Aktivkohle gefüllten Gefäß Q , wo er gereinigt und vollständig in den zur Temperatur des jeweiligen Bades gehörigen Gleichgewichtswasserstoff verwandelt wird. Von dort geht der Weg über die Kapillare K_b , das Puffervolumen B_b und den Umwandler U_v zum Kopf der Brücke. Hier verzweigt sich der Strom und gelangt über den Umwandler U_i , die Wärmeleitzelle WZ , die Kapillaren K_1 und K_2 , bzw. über U_i , WZ , K_3 und K_4 zum Brückenende und weiter über die Kapillare K_c und das Puffervolumen B_c zu einer rotierenden Ölpumpe.

Die Kapillaren K_{a-c} dienen zur Einstellung des Arbeitsdruckes an der Brücke und, zusammen mit den Puffervolumen B_{a-c} , zur Druckstabilisierung. Ihre Funktion geht aus dem in Fig. 3 dargestellten elektrischen Ersatzschaltbild hervor. Um zu verhindern, daß von den Stabilisierungsgliedern nicht vollständig beseitigte kurzzeitige Druckschwankungen einen Effekt im Diagonalzweig hervorrufen, müssen die durch Fehler in der Brückensymmetrie bedingten verschiedenen Zeitkonstanten der beiden Brückenzweige ausgeglichen werden. Dies geschieht mit dem variablen Zusatzvolumen ZV , das der Brückenhälfte mit der kleineren Zeitkonstanten hinzugefügt wurde. (Dynamischer Brückenabgleich.)

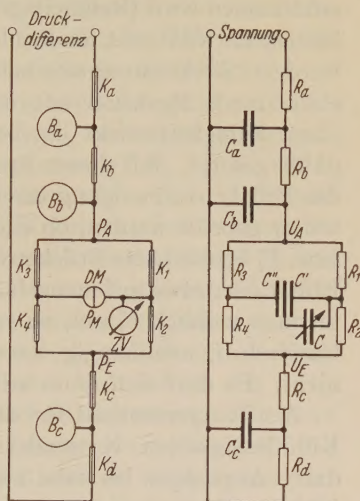


Fig. 3. Zur Erläuterung der Druckstabilisierung. Rechts: elektrisches Ersatzschaltbild der Brücke und der Stabilisierungsglieder.

Die Umwandler U_r und U_l sind je zwei senkrecht stehende zur Auftriebskompensation gegeneinandergeschaltete LIEBIG-Kühler mit axial eingespannten 20 cm langen Pt-Drähten, die elektrisch zum Glühen gebracht werden können. U_r und U_l werden beim Messen abwechselnd eingeschaltet, so daß beim Vorhandensein eines Zähigkeitseffektes einmal W_1 das andere Mal W_3 verändert wird. Der Vorumwandler U_{vv} hat folgende Aufgabe: Da der Wasserstoff einer handelsüblichen Bombe entnommen wird (Reinheitsgrad 99,9%), kann er Verunreinigungen enthalten, die vielleicht im Kohlegefäß Q nicht vollständig zurückgehalten werden. Sie könnten sich beim Einschalten der Umwandler U_r bzw. U_l , etwa durch Reaktion mit dem Wasserstoff, verändern und dadurch einen Zähigkeitseffekt ergeben. Durch den Vorumwandler U_{vv} wird dafür gesorgt, daß dieser Prozeß schon abgelaufen ist, bevor das Gas die Brückenverzweigung erreicht hat¹. Mit dem Umwandler U_v kann weiter geprüft werden, ob eine beim wechselweisen Einschalten von U_r bzw. U_l beobachtete Brückenverstimmung tatsächlich auf dem gesuchten Effekt oder etwa auf mangelnder Auftriebskompensation beruht. Schaltet man nämlich U_v ein, so strömt durch *beide* Brücken Zweige Normalwasserstoff, unabhängig davon, ob U_r bzw. U_l eingeschaltet ist oder nicht. Es darf sich dann auf keinen Fall mehr ein Effekt zeigen.

Als Temperaturbad für die Kapillaren K_1 und K_3 wurden folgende Kühlflüssigkeiten verwendet: Sauerstoff (90° K), Stickstoff (77° K), durch Abpumpen bis nahe an den Tripel-Punkt abgekühlter Stickstoff (63° K), Wasserstoff (20° K), durch Abpumpen auf 100 Torr abgekühlter Wasserstoff (15° K). Das Bad hatte ein Volumen von etwa 4 Liter, um den Flüssigkeitsspiegel über Stunden hinreichend konstant zu halten. Um kurzzeitige Temperaturschwankungen innerhalb des Bades unwirksam zu machen, bestehen die Kapillaren K_1 und K_3 aus spiralförmigen in Kupferkonen eingeschnittenen Rillen, die durch aufgeschrumpfte Kupfermäntel abgedeckt sind. Die abgeflachten Längsseiten der beiden Kapillarsysteme stehen durch eine Lötung in thermischer Verbindung. Ihre vier Zuleitungen sind außerhalb des Temperaturbades in eine starke Messingplatte eingelötet, die mit der Zimmerluft in Berührung steht und auf Grund ihrer großen Wärmekapazität dafür sorgt, daß der Wasserstoff die Kapillaren K_2 und K_4 mit Zimmertemperatur erreicht.

Mit der Regelkapillare RK_1 wird die Brücke abgeglichen, während die Regelkapillare RK_2 , die einen wesentlich kleineren Strömungswider-

¹ In einer Reihe von Kontrollversuchen wurde der Wasserstoff nach Passieren des Kohlegefäßes durch eine mit flüssigem Wasserstoff gekühlte Spirale geleitet, wo alle theoretisch möglichen Verunreinigungen außer dem völlig harmlosen Helium hätten ausfrieren müssen. Sie lieferten das gleiche Resultat wie die ohne diese Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Versuche. Bei den Versuchen, bei denen die Kohle mit flüssigem Wasserstoff gekühlt wurde, war mit Verunreinigungen ohnehin nicht zu rechnen.

stand als RK_1 besitzt, eine Bestimmung der Brückenempfindlichkeit ermöglicht (s. unten). Beide bestehen aus einem Messingzylinder mit einer Bohrung, in welcher ein einseitig abgeflachter Stift durch eine Spindel meßbar verschoben werden kann.

DM ist ein elektrostatisches Membran-Differentialmanometer mit einer maximalen Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr/Skt., das für diesen Versuch entwickelt und schon früher beschrieben wurde¹. Der zeitliche Verlauf der an dem Manometer liegenden Druckdifferenz wird von einem Tintenschreiber automatisch registriert. Parallel zu DM liegt ein Hg-Manometer M_B zur Kontrolle des Grobabgleichs der Brücke.

Als Kältebäder für das Kohlegefäß Q wurden die gleichen Kühlflüssigkeiten wie für die Kapillaren K_1 und K_3 verwendet (außer abgepumptem Wasserstoff). Zu den Temperaturen 90°K , 77°K , 63°K und 20°K gehören die p- H_2 -Konzentrationen: 43%, 50%, 62% und 100%². Zur dauernden Kontrolle der p- H_2 -Konzentrationen dienen die hinter den Umwandlern U_r und U_l liegenden Wärmeleitzellen WZ_r und WZ_l , die gemeinsam in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock untergebracht sind. Sie sind mit zwei Festwiderständen zu einer WHEATESTONESchen Brücke zusammengeschaltet, so daß der als Nullinstrument dienende Lichtpunktschreiber³ den Unterschied des p- H_2 -Gehaltes in beiden Brückenzweigen fortlaufend registriert. Mit einer weiteren Wärmeleitzelle WZ , welche mit Anfang, Mitte und Ende der Kapillarbrücke verbunden werden kann, läßt sich die Wirksamkeit der Umwandler prüfen. Man kann damit auch zeigen, daß die Metallteile der Kapillarbrücke die Konzentration des sie durchströmenden Wasserstoffs unverändert lassen. Zur Eichung dieser Wärmeleitzelle WZ kann in der Zersetzerzelle Z durch Glühen eines Pt-Drahtes Normalwasserstoff aus Para-Wasserstoff hergestellt werden.

Außer den Kapillaren K_1 und K_3 , den Wärmeleitzellen WZ_r und WZ_l , dem Differentialmanometer DM und den Regelkapillaren RK besteht die ganze Apparatur aus Glas. Ihre empfindlichsten Teile sind zur Vermeidung von Temperaturschwankungen mit Watte thermisch isoliert.

Die Versuche.

Die in Fig. 2 und 3 dargestellte Anordnung, bei der die Umwandler U_r und U_l vor der gesamten Brücke liegen, besitzt den Vorteil, daß sich kurzzeitige Druckschwankungen innerhalb der Umwandler, wie sie z. B. beim Umschalten der Heizung und durch Inkonzanz der Drahttemperatur entstehen, über die weite Verbindungsleitung ausgleichen. Wie

¹ BECKER, E. W., u. O. STEHL: Z. angew. Phys. **4**, 20 (1952).

² FARKAS: Ergebn. exakt. Naturw. **12** (1933).

³ Für die leihweise Überlassung des Schreibers sei der Firma Hartmann und Braun, Frankfurt a. M. gedankt.

bereits oben erwähnt wurde, kann mit dieser Apparatur jedoch nur die Differenz der Zähigkeitsunterschiede bei der Temperatur des Kühlbades und der Temperatur der Kapillare K_2 und K_4 (Zimmertemperatur) gemessen werden. Die obere Grenze für den sehr viel kleineren Zähigkeitsunterschied bei Zimmertemperatur muß daher mit einer abgeänderten Versuchsanordnung gesondert bestimmt werden.

Der Differenzeffekt.

Die Kapillarbrücke wurde mit einer Gasstromstärke von etwa $0,5 \text{ ncm}^3/\text{sec}$ betrieben. Die Vorkapillaren K_{a-c} waren so gewählt, daß

am Anfang der Brücke je nach der Temperatur der Kapillaren K_1 und K_3 etwa 60 bis 90 Torr herrschten, während der Druck am Ende etwa 15 Torr betrug. Damit war gewährleistet, daß sich der Wasserstoff in den Brückenskapillaren auch bei 15°K noch nicht verflüssigte. Der Druck war andererseits groß genug, um, bei einem Durchmesser der Kapillaren K_{1-4} von etwa 0,6 mm, durch Auftreten von Gleitung entstehende Schwierigkeiten zu vermeiden¹.

Nachdem die Kältebäder eingefüllt waren, wurde die Apparatur bei

eingeschaltetem Umwandler U_{vv} und ausgeschalteten U_r , U_l und U_v zunächst 2 bis 3 Std lang unter möglichst konstanten Bedingungen „eingefahren“. Nach dieser Zeit waren im allgemeinen keine Nullpunktswanderungen des Differentialmanometers mehr zu erkennen. Es wurde nun U_l eingeschaltet. Nach etwa 1 min zeigte das Differentialmanometer einen Ausschlag nach links, der nach weiteren 2 bis 3 min einen stationären Endwert erreicht hatte. Das Ausschalten von U_l und das Einschalten von U_r ergab den gleichen Ausschlag nach rechts. Durch mehrfaches Permutieren der Umwandlerheizungen konnte so der im unteren Teil der Fig. 4a wiedergegebene Registrierstreifen des an das Differentialmanometer angeschlossenen Tintenschreibers gewonnen werden. Im unmittelbaren Anschluß an diesen Versuch wurden durch Verstellen der Regelkapillare RK_2 Eichmarken aufgenommen (oberer Teil der Fig. 4a), die eine spätere quantitative Auswertung ermöglichten (s. unten). Bei der Wiederholung des Versuches mit eingeschaltetem Um-

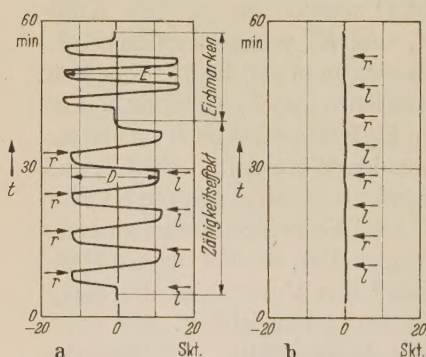


Fig. 4 a u. b. Registrierstreifen des Tintenschreibers zum Versuch bei 77°K und 100% p-H₂. a Bei ausgeschaltetem Umwandler U_v ; b bei eingeschaltetem Umwandler U_v .

$l = U_l$ eingeschaltet; $r = U_r$ eingeschaltet.

¹ Eine Störung durch Turbulenz war ausgeschlossen, da die REYNOLDSSche Zahl stets weit unterhalb der kritischen lag.

wandler U_o war beim wechselweisen Einschalten der Umwandler U_i und U_l keine Andeutung eines Effektes mehr zu erkennen (Fig. 4b), womit bewiesen war, daß der bei *ausgeschaltetem* U_o beobachtete Effekt *restlos auf einem Zähigkeitsunterschied der beiden Wasserstoffmodifikationen beruhte*.

Es wurde nun das Temperaturbad des Kohlegefäßes Q gewechselt und nach etwa 1 Std¹ mit einem neuen Versuch begonnen. Auf diese Weise konnten alle Kombinationen der für das Kohlegefäß und die Kapillaren K_1 und K_3 vorgesehenen Temperaturbäder durchgemessen werden, so daß zum Schluß 20 Registrierstreifen des Tintenschreibers nach Art der Fig. 4a und außerdem 20 dazugehörige Registrierstreifen des Lichtpunktschreibers der Konzentrationsmeßbrücke vorlagen. Zur Demonstration der Meßgenauigkeit der Konzentrationsmeßbrücke zeigt Fig. 5 den Zusammenhang zwischen den aus der Literatur entnommenen Zahlen und den korrespondierenden Ausschlägen des Lichtpunktschreibers². Daß mit den verschiedenen Temperaturbädern für die Kohle im *strömenden* Wasserstoff wirklich die aus der Literatur entnommenen *Gleichgewichtskonzentrationen* erzielt wurden, konnte mit einem gesonderten Versuch nachgewiesen werden, in dem die $p\text{-H}_2$ -Konzentration des strömenden Gases mit dem $p\text{-H}_2$ -Gehalt eines Wasserstoffs verglichen wurde, der mehrere Stunden an der Kohle adsorbiert war.

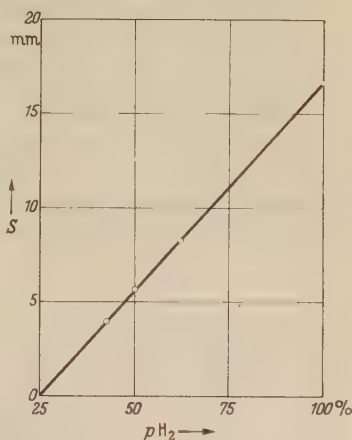


Fig. 5. Der Zusammenhang zwischen der $p\text{-H}_2$ -Konzentration und den Ausschlägen S des Lichtpunktschreibers der Konzentrationsmeßbrücke.

Der Effekt bei Zimmertemperatur.

Zur Bestimmung eines eventuellen Zähigkeitsunterschiedes bei Zimmertemperatur mußte die in Fig. 6 wiedergegebene Schaltung verwendet werden, bei der die Umwandler U_i und U_l nicht *vor* sondern *in* der Brücke zwischen den Kapillaren K_1 und K_2 bzw. K_3 und K_4 liegen. Da sich in dieser Anordnung die Druckstöße beim Permutieren von U_i und U_l nicht ausgleichen können, wurde auf das Umschalten überhaupt

¹ Erst nach dieser Zeit war die Brücke vollständig mit Wasserstoff der neuen Gleichgewichtskonzentration gefüllt. Die Einstellung der neuen Gleichgewichtskonzentration konnte fortlaufend mit der aus WZ_o und WZ_l bestehenden Konzentrationsmeßbrücke verfolgt werden.

² Bei den Temperaturverhältnissen in WZ_o und WZ_l , welche beim Versuch vorlagen, ist nach FARKAS (s. Fußnote 2, S. 621) der Zusammenhang zwischen Ausschlag und $p\text{-H}_2$ -Konzentration linear.

verzichtet und folgendermaßen verfahren: Einer der Umwandler (z. B. U_r) blieb dauernd eingeschaltet, während der andere dauernd außer Betrieb war. Die Brücke wurde bei eingeschaltetem Vorumwandler U_v abgeglichen, wobei durch alle Brückenkapillaren Normalwasserstoff strömte. Nach dem Ausschalten des Vorumwandlers floß durch die Kapillaren K_1 , K_3 und K_4 p-H₂-reiches Gemisch, durch K_2 jedoch weiter Normalwasserstoff. Ein Zähigkeitsunterschied der beiden Gemische bei Zimmertemperatur hätte nun eine Brückenverstimmung ergeben müssen. Im unteren Teil der Fig. 7 ist der Registrierstreifen des mit 100% p-H₂ durchgeführten Versuches wiedergegeben, bei dem der Vorumwandler mehrmals im Abstand von 6 min ein- und ausgeschaltet wurde. Es ist kein Effekt zu erkennen. Aus der Schwankungsbreite der Registrierkurve¹ entnimmt man eine obere

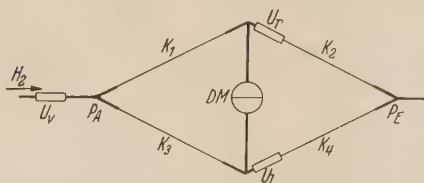


Fig. 6.

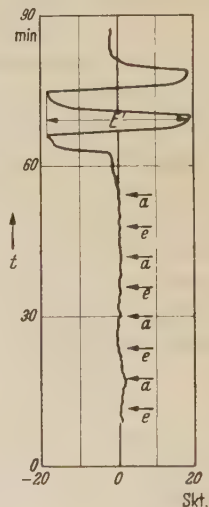


Fig. 7.

Fig. 6. Schema der Brückenordnung zur Bestimmung des Effektes bei Zimmertemperatur.

Fig. 7. Registrierstreifen des Tintenschreibers zum Versuch bei Zimmertemperatur. p-H₂-Gehalt 100%. e = U_v eingeschaltet; a = U_v ausgeschaltet.

Grenze von $\pm 0,5$ Skt. des Tintenschreibers. Für die Umrechnung der Fehlergrenze sind im oberen Teil der Fig. 7 wieder Eichmarken angebracht.

Auswertung der Versuche.

Bei der Auswertung der Versuche, d. h. bei der Berechnung der relativen Zähigkeitsunterschiede aus den Registrierkurven des Tintenschreibers wurde von der bekannten Eigenschaft der WHEATESTONESchen Brücke Gebrauch gemacht, daß eine bestimmte relative Änderung eines der Brückenwiderstände dem Betrage nach die gleiche Verstimmung hervorruft wie dieselbe relative Änderung jedes der anderen Widerstände. Kennt man daher die relative Widerstandsänderung des variablen Kapillarwiderstandes W_2 , die den gleichen Ausschlag des Tintenschreibers hervorruft wie der zu berechnende Zähigkeitseffekt, so ist letzterer

¹ Die kurzzeitigen Schwankungen und auch die Nullpunktwanderungen sind hier stärker als bei dem in Fig. 4a dargestellten Versuch, woraus der Vorzug der dort angewendeten Methode anschaulich hervorgeht.

wegen des durch Gl. (1) gegebenen linearen Zusammenhanges zwischen W und η unmittelbar bekannt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse soll an Hand des in Fig. 4 dargestellten speziellen Beispielles erläutert werden.

Der Regelbereich der Kapillare RK_2 war in 50,0 Skt. geteilt. Bei abgeglicherer Brücke stand die Kapillare auf Skt. 25,0, während sie zur Erzeugung der Eichausschläge in Fig. 4a und 7 einmal auf 05,0 und einmal auf 45,0 eingestellt wurde. Der Gesamtausschlag E entspricht also einer Verstellung um 40,0 Skt. Bezeichnet man die dazugehörige relative Widerstandsänderung der aus K_2 , RK_1 und RK_2 (in Stellung 25,0) bestehenden Kapillare als $\Delta W_2/W_2$, so gilt für den Betrag des gesuchten relativen Zähigkeitsunterschiedes:

$$\left| \frac{\Delta \eta}{\eta} \right| = \frac{D}{2E} \cdot \left| \frac{\Delta W_2}{W_2} \right| \quad (2)$$

D = Ausschlag des Tintenschreibers, der dem doppelten Zähigkeits-effekt entspricht (vgl. Fig. 4a).

Zur Bestimmung von $\Delta W_2/W_2$ wurde nach Fig. 8 ein Wasserstoffstrom durch K_2 , RK_1 und RK_2 geschickt, wobei RK_2 einmal auf Skt. 05,0 und einmal auf Skt. 45,0 eingestellt wurde. Aus den in beiden Einstellungen abgelesenen Drucken $p_1 - p_3$, $p_2 - p_3$ und p_3 berechnet man $\Delta W_2/W_2$ mit dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz für Gase. Es ergab sich so:

$$\left| \frac{\Delta W_2}{W_2} \right| = (3,67 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}.$$

Für D/E entnimmt man aus der Fig. 4a:

$$\frac{D}{E} = 0,755 \pm 0,009,$$

womit man nach Gl. (2) erhält:

$$\left| \frac{\Delta \eta}{\eta} \right| = (1,39 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}.$$

Dabei ist in der Genauigkeitsangabe noch nicht berücksichtigt, daß ein Effekt bei Zimmertemperatur nur mit einer bestimmten Fehlergrenze ausgeschlossen werden konnte. Als obere Grenze für den relativen Zähigkeitsunterschied bei Zimmertemperatur berechnet man mit Fig. 7 nach dem soeben geschilderten Verfahren:

$$\left| \frac{\Delta \eta}{\eta} \right|_{293^\circ \text{K}} < 5 \cdot 10^{-5}.$$

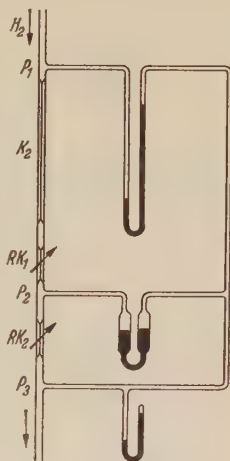


Fig. 8. Zur Bestimmung der Größe $\Delta W_2/W_2$. Die Druckdifferenzen wurden mit einem Kathetometer abgelesen.

Das Vorzeichen des Effekts konnte auf folgende Weise bestimmt werden. Um den Übergang von der stationären EndEinstellung bei eingeschaltetem Umwandler U_i zu der bei eingeschaltetem Umwandler U_r durch Verstellen der Regelkapillare RK_2 künstlich zu erzeugen, mußte bei allen 20 Meßpunkten der Strömungswiderstand der Regelkapillare vergrößert werden. An Hand von Fig. 2, aus der die Lage der Regelkapillare in der Brückenordnung hervorgeht, überlegt man sich, daß demnach

in allen untersuchten Fällen das $p\text{-H}_2$ -reichere Gemisch die größere Zähigkeit besitzt.

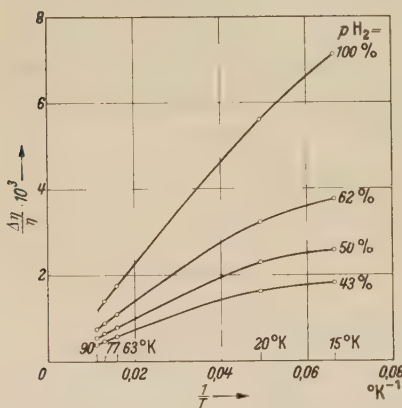


Fig. 9. Der relative Unterschied $[\Delta\eta/\eta] \cdot 10^3 = [(\eta(x\%) - \eta(25\%))/\eta(25\%)] \cdot 10^3$ der Zähigkeit von Wasserstoff mit $x\%$ und 25% $p\text{-H}_2$ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur. Vgl. auch Tabelle 1.

Ergebnis und Diskussion.

Das Ergebnis der 20 Einzelversuche ist in Fig. 9 dargestellt. Man bemerkt, daß der relative Zähigkeitsunterschied mit der $p\text{-H}_2$ -Konzentration und der reziproken absoluten Temperatur monoton ansteigt¹. Er besitzt im ganzen untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich umgekehrtes Vorzeichen wie der von HALPERN und GWATHMEY berechnete Symmetrieeffekt (vgl. die Einleitung).

Daß der beobachtete Zähigkeitsunterschied vollständig auf einen Unterschied der drei Wirkungsquerschnitte Q_{pp} , Q_{oo} und Q_{po} für den Stoß von Para-Molekülen, Ortho-Molekülen und zwischen Para- und Ortho-Molekülen zurückgeführt werden kann, läßt sich folgendermaßen zeigen: Wenn man die bekannte Formel für die Zähigkeit eines binären Gasmischungs² auf das Gemisch aus Ortho- und Para-Wasserstoff anwendet (Index o und p), so gilt:

$$\eta \sim \left\{ \frac{\gamma}{\gamma Q_{pp} + (1-\gamma) Q_{po}} + \frac{1-\gamma}{(1-\gamma) Q_{oo} + \gamma Q_{po}} \right\} \quad (3)$$

γ bedeutet den Molenbruch der $p\text{-H}_2$ -Moleküle. Bezieht man Q_{oo} und Q_{po} auf Q_{pp} gemäß:

$$Q_{oo} = \left[1 + \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{oo} \right] Q_{pp}, \quad Q_{po} = \left[1 + \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{po} \right] Q_{pp} \quad (4)$$

¹ Die Auftragung gegen die reziproke Temperatur wurde gewählt, da die Kurven in dieser Darstellung nahezu Geraden sind.

² EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II/1, S. 321. Leipzig 1948.

und bildet den relativen Zähigkeitsunterschied

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{\eta(\gamma) - \eta(0,25)}{\eta(0,25)},$$

so erhält man unter Berücksichtigung von $\Delta Q/Q \ll 1$ aus (3) und (4):

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = 2 \left[\left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{oo} - \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{po} \right] \{ \gamma - 0,25 \} + \left[2 \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{po} - \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)_{oo} \right] \{ \gamma^2 - 0,25^2 \}. \quad (5)$$

Um Gl. (5) für eine vorgegebene Temperatur vollständig zu bestimmen, entnimmt man dem Experiment für diese Temperatur zwei Wertepaare

$\frac{\Delta\eta}{\eta}$, γ und berechnet mit ihnen die beiden unbekannten Größen $(\Delta Q/Q)_{oo}$ und $(\Delta Q/Q)_{po}$. Setzt man diese in (5) ein, so muß die Funktion (5) den gesamten Konzentrationsverlauf für die heraus-

Tabelle 3. Die Größen $(\Delta Q/Q)_{oo}$ und $(\Delta Q/Q)_{po}$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur.

Absolute Temperatur in Grad	$(\Delta Q/Q)_{oo} \cdot 10^3$	$(\Delta Q/Q)_{po} \cdot 10^3$
90,1	1,87	0,28
77,3	2,23	0,37
63,2	2,75	0,55
20,3	8,3 ₅	2,5 ₃
15,0	9,8 ₉	4,2 ₁

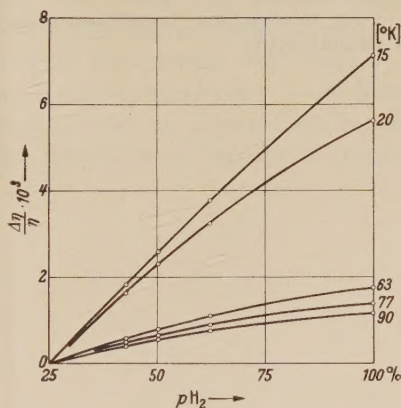


Fig. 10. Die Konzentrationsabhängigkeit des relativen Zähigkeitsunterschieds. Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gl. (5) mit den experimentellen Daten für 50 und 100% berechnet. Die Meßpunkte sind als Kreise eingezeichnet.

gegriffene Temperatur wiedergeben, wenn die Voraussetzungen der Rechnung erfüllt sein sollen. In Fig. 10 sind die berechneten Kurven zusammen mit den Meßpunkten eingezeichnet. Die Tatsache, daß die Kurven nicht nur durch zwei, sondern durch alle vier zu einer Temperatur gehörigen Meßpunkte hindurchgehen, zeigt, daß sich der Effekt tatsächlich durch drei verschiedene, von der Konzentration unabhängige Wirkungsquerschnitte vollständig beschreiben läßt.

In Tabelle 3 sind die der Kurvenberechnung zugrunde gelegten Werte für $(\Delta Q/Q)_{oo}$ und $(\Delta Q/Q)_{po}$ zusammengestellt. Es erscheint bemerkenswert, daß $(\Delta Q/Q)_{oo}$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich wesentlich größer als $(\Delta Q/Q)_{po}$ ist. Das spricht zusammen mit dem Vorzeichen des Effekts dafür, daß der gefundene Zähigkeitsunterschied auf einem dynamischen Unterschied der beiden Wasserstoff-

modifikationen beruht, wie er sich aus der Tatsache herleiten läßt, daß eine Orthomolekel im Grundzustand rotiert, während eine Paramolekel im Grundzustand keine Drehbewegung ausführt¹. Damit erhebt sich allerdings die Frage, warum der kinematische, auf der Symmetrisierungsforderung beruhende Effekt nicht zu beobachten ist.

Meinem Lehrer Herrn Dozent Dr. E. W. BECKER danke ich für Anregung und Förderung der Arbeit. Dem Herrn Direktor des physikalischen Instituts Professor Dr. W. WALCHER bin ich dankbar für sein Interesse und die damit verbundene materielle Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für das mir gewährte Stipendium.

¹ Im untersuchten Temperaturbereich befinden sich praktisch alle Moleküle im Grundzustand.

Lebenslauf.

Am 26. Juni 1921 wurde ich als Sohn des Pfarrers EDUARD STEHL und seiner Ehefrau EMILIE geb. PAUL in Marburg/Lahn geboren. Von 1931 bis zum Abitur im Jahre 1938 war ich Schüler des humanistischen Gymnasium Philippinum in Marburg. Es folgten Arbeitsdienst und Militärdienst bis zum Ende des Krieges. Im Sommer 1946 begann ich an der Philipps-Universität Marburg Naturwissenschaften zu studieren. Die Physik gewann mein besonderes Interesse. In diesem Fach bestand ich im Juli 1951 die Diplomprüfung. Anschließend begann ich die vorliegende Doktorarbeit.

